

INDOLE AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL FUNGICIDE**Publication number:** JP55151505**Publication date:** 1980-11-26**Inventor:** MISATO ASATADA; KOU KEIDOU; OKADA
MASAFUMI; TAKAMI MASAOKI; ISHIGURO
MICHIOHITO; ICHIHARA YOSHIHIRO; OOMURA
HIROAKI**Applicant:** KURARAY CO; RIKAGAKU KENKYUSHO**Classification:****- International:** C07D209/08; A01N43/38; A01N43/40; A01N43/84;
A01N47/42; C07D209/04; C07D209/00; A01N43/34;
A01N43/72; A01N47/40; (IPC1-7): A01N43/38;
A01N43/40; A01N43/84; A01N47/42; C07D209/04**- European:****Application number:** JP19790059473 19790514**Priority number(s):** JP19790059473 19790514

Report a data error here

Abstract of JP55151505

PURPOSE: An agricultural and horticultural fungicide, capable of controlling various plant pathogenic fungi, e.g. *Piricularia oryzae* or *Sphaerotheca fuliginea*, having a wide antifungal spectrum and a great antifungal activity without phytotoxicity, and comprising a specific indole compound as an active constituent. **CONSTITUTION:** A fungicide comprising one or more types of indole compounds of formula I [R<1> is H, lower alkyl, benzyl group, etc.; R<2> is formula II (X is H, halogen, lower alkyl group, etc.; n is 1 or 2), naphthyl, pyridyl group, etc.; R<3> is H, halogen, phenyl group, etc.; R<4> and R<5> are H, halogen, lower alkyl groups, etc.], as an active constituent, alone or together with an inert carrier, formulated by the conventional techniques. The fungicide is effective against blast, and helminthosporium leaf spot, particularly powdery mildew of cucumbers, has a wider antifungal spectrum and a greater activity than the well-known similar compounds without phytotoxicity.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—151505

① Int. Cl.³

A 01 N 47/42

43/38

43/40

43/84

// C 07 D 209/04

識別記号

庁内整理番号

7142—4H

6347—4H

6347—4H

6347—4H

7242—4C

③ 公開 昭和55年(1980)11月26日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑤ インドール系農園芸用殺菌剤

① 特 願 昭54—59473

② 出 願 昭54(1979)5月14日

⑦ 発 明 者 見里朝正

東京都杉並区本天沼3—16—13

⑦ 発 明 者 黄耿堂

朝霞市大字田島185—2

⑦ 発 明 者 岡田雅文

和光市南2—1

⑦ 発 明 者 高見正明

倉敷市酒津1625

⑦ 発 明 者 石黒通裕

倉敷市酒津1625

⑦ 発 明 者 市原好博

倉敷市酒津1660

⑦ 発 明 者 大村祐章

岡山県御津郡御津町野々口1398

—12

⑧ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

⑧ 出 願 人 理化学研究所

和光市広沢2番1号

⑨ 代 理 人 弁理士 本多堅

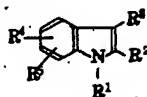
明 細 書

1. 発明の名称

インドール系農園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

一般式



〔式中、R¹は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基、ベンゾイル基または低級アルキルカルボニル基を表わし、R²は



基(ここにXは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、アミジ基、シアノ基またはフェニル基を表わし、nは1または2の整数を表わす)、ナフテル基、ピリジル基、フリル基またはチエニル基を表わし、R³は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、低級アルキル基もしくはベンジル基で

置換されていてもよいアミノ基、低級アルコキシ基、ホルミル基、低級アルキルカルボニル基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基、イソチオウレア基、4-ニトロフェニルヒドラゾノメチル基、2-フェニルインドール-3-イルメチル基またはハロゲン原子、フェニル基、シアノ基、低級アルキル基で置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、低級アルキルカルボニル基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ピペリジノ基もしくはモルホリノ基で置換されていてもよい低級アルキル基を表わし、R⁴およびR⁵は各々水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはアミノ基を表わす。ここに、アミノ基、ピペリジノ基およびモルホリノ基は四酸化されていてもよく酸との塩を形成してもよく、カルボキシ基は金属塩またはアミンとの塩を形成していてもよい。〕

で示されるインドール系化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式 (1)



で示されるインドール系化合物を有効成分として含有する農薬用殺菌剤に関する。

上記式中、 R^1 は水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基；ベンジル基もしくは塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたベンジル基；ベンゾイル基；またはアセチル基、フロビオニル基、ブチリル基、バレリル基などの低級アルキルカルボニル基を表わす。 R^2 は X_n 基（ここにXは水素原子；塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；ニトロ基；アミ

-3-

ノ基；シアノ基；またはフェニル基を表わし、nは1または2の整数を表わす。）、ナフチル基、ピリジル基、フリル基またはチエニル基を表わす。 R^3 は(1) 水素原子、(2) 塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、(3) フェニル基、(4) ニトロ基、(5) シアノ基、(6) アミノ基もしくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ベンジルアミノ基などの低級アルキル基もしくはベンジル基で置換されたアミノ基、(7) メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基、(8) ホルミル基、(9) アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基などの低級アルキルカルボニル基、(10) カルボキシ基、(11) メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの低級アルコキシカルボニル基、(12) イソデオウレア基、(13) 4-ニトロフェニルヒドラゾノメチル基、(14) 2-フェニルインドール-3-イルメチル基、(15) メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アル

-4-

(16) キル基または塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；フェニル基；シアノ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの低級アルキル基で置換されたアミノ基；ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基；アセチル基、フロビオニル基、ブチリル基、バレリル基などの低級アルキルカルボニル基；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの低級アルコキシカルボニル基；カルバモイル基；ピペリジノ基；もしくはモルホリノ基で置換された低級アルキル基を表わす。 R^4 および R^5 は各々水素原子；塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基；ニトロ基；またはアミノ基を表わす。ここに、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 がアミノ基またはアミノ基を有す

-5-

る場合ならびに R^2 がピペリジノ基またはモルホリノ基を有する基を表わす場合、該アミノ基、ピペリジノ基およびモルホリノ基は四級化されていてもよく、また塩酸、硫酸などの無機酸または酢酸、シュウ酸、安息香酸、トルエンスルホン酸などの有機酸との塩を形成していてもよい。また、 R^2 および R^3 がカルボキシ基またはカルボキシ基を有する基を表わす場合、該カルボキシ基はナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属またはアルキルアミン、アルキルジアミン、置換アニリン、置換ベンジルアミン、ナフチルアミンなどのアミンとの塩を形成していてもよい。

従来、農薬用殺菌剤として有機リン剤、有機塩素剤など幾多の薬剤が開発され施用されてきた。これらの薬剤は農作物の収量の増大をもたらしてきたが、最近これら薬剤の土壌汚染、植物に対する被害、人畜に対する毒性および残留性などが問題視され、さうには従来高活性な農薬用殺菌剤として施用されてきたキノキサリン、ペノキシルな

-6-

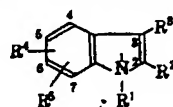
どに耐性菌が出現するなどにより、これら薬剤の
 施用が制限されているのが現状である。従つて、
 産業界においては各種の植物病害に対して防除効
 果を発揮し、しかも上記の弊害を誘起しない農薬
 殺菌剤の開発が強く望まれている。

最近、インドール骨格を有する化合物が植物病
 害に対して防除効果を発揮することが報告されて
 いる。例えば、インドール〔J. Antibiotics, 第
 27巻第12号第987～988頁(1974年)参
 照〕、3-フェニルインドールおよびその誘導体
 〔J. Agric. Food Chem., 第23巻第4号第785
 ～791頁(1975年)参照〕ならびに3-インド
 ール酢酸〔Can. J. Microbiol., 第15巻第7号第
 713～721頁(1969年)参照〕などであるが、
 これらの化合物は各種の植物病原菌に対して一般
 に防除活性が高いとはいえず、農薬殺菌剤と
 して必ずしも満足のいくものではない。

本発明者らは新しい農薬殺菌剤を開発すべ
 く広範囲な化合物についてその抗菌活性を調べた
 結果、前記一般式(1)で示されるインドール系化

合物が稲のイモチ病、ゴマヘガレ病、モンガレ病、
 キュウリのウドンコ病、タンソ病、ベト病、はく
 さいのナンブ病、いんげんのキンカク病、小麦の
 アカサビ病など各種植物病原菌に対して優れた抗
 菌活性を有し、特にキュウリのウドンコ病に対し
 て卓効を示すこと、かつ上記の公知のインドール
 系化合物に比較して抗菌スペクトルが広く抗菌活
 性が高いこと、しかも農作物に対して被害がない
 ことを見出して、本発明の農薬殺菌剤を完成
 するに至つた。

前記一般式(1)で示されるインドール系化合物
 の代表的なものを挙げると下記のとおりである。



化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
1	H		H	H	H	188
2	"	"	"	5-CH ₃	"	134
3	"	"	"	6-CH ₃	"	193

-7-

-8-

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
4	H		H	7-CH ₃	H	117
5	"	"	"	5-Cl	"	195
6	"	"	"	6-Cl	"	187
7	"	"	"	7-Cl	"	110
8	"	"	"	5-OCH ₃	"	158
9	"	"	"	5-OH	"	237
10	"	"	"	5-NO ₂	"	200
11	"	"	"	5-NH ₂	"	231
12	"	"	"	5-Cl	7-Cl	141
13	"	"	"	5-Br	7-Cl	138
14	"		"	H	H	219
15	"		"	"	"	229
16	"		"	"	"	205
17	"		"	"	"	145
18	"		"	"	"	83
19	"		"	"	"	96

-9-

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
20	H		H	H	H	210
21	"		"	"	"	139
22	"		"	"	"	145
23	"		"	"	"	249
24	"		"	"	"	140
25	"		"	"	"	211
26	"		"	"	"	149
27	"		"	"	"	201
28	"		"	"	"	232
29	"		"	"	"	203
30	"		"	"	"	299
31	"		"	"	"	141
32	"		"	"	"	200
33	"		"	"	"	154

-10-

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(°C)
34	H		H	H	H	173
35	"		"	"	"	202
36	"		"	"	"	121
37	"		"	"	"	168
38	"		-CH ₃	"	"	93
39	"	"	-Cl	"	"	87
40	"	"	-NO ₂	"	"	241
41	"	"	-CN	"	"	243 (分解)
42	"	"	-CHO	"	"	253
43	"	"	-COCH ₃	"	"	222
44	"	"	-CO ₂ C ₂ H ₅	"	"	158
45	"	"	-CO ₂ H	"	"	168
46	"	"	NH ₂ ²⁷	"	"	237 (分解)
47	"	"	-SCNH ₂ I ²⁸	"	"	105
48	"	"	-NH ₂	"	"	180
49	"	"	-CH=NNH-	"	"	279 (分解)

-11-

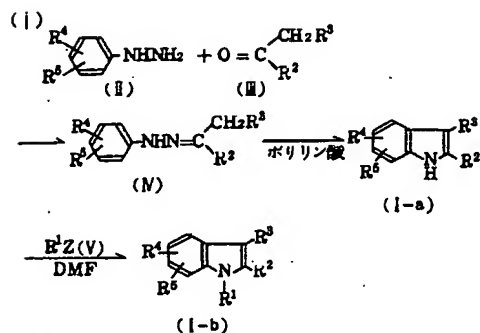
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(°C)
50	H		-CH ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	125
51	"	"	-CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ·HCl	"	"	170 (分解)
52	"	"	-CH ₂ N	"	"	115
53	"	"	-CH ₂ N	"	"	143
54	"	"	-CH ₂ CN	"	"	118
55	"	"	-CH ₂ CO ₂ H	"	"	177
56	"	"	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	"	"	118
57	"	"	-CH ₂ CONH ₂	"	"	138
58	"	"	-CH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂	"	"	114
59	"	"		"	"	184
60	"	"	-CH ₂ -	"	"	118
61	"	"	-CH ₂ OH	"	"	129
62	"	"	-CH ₂ OC ₂ H ₅	"	"	115
63	"	"	-(CH ₂) ₂ Cl	"	"	108
64	"	"	-(CH ₂) ₂ CN	"	"	112
65	"	"	-(CH ₂) ₂ NH ₂	"	"	67

-12-

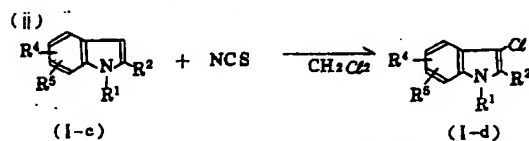
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(°C)
66	H		-(CH ₂) ₂ N·HCl	H	H	190 (分解)
67	"	"	-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ·HCl	"	"	169 (分解)
68	"	"	-(CH ₂) ₂ CO ₂ H	"	"	107
69	"	"	-(CH ₂) ₂ Br	"	"	100
70	"	"	-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	"	"	72
71	"	"	-(CH ₂) ₂ N	"	"	155
72	"	"		"	"	124
73	-CH ₃	"	H	"	"	101
74	-CH ₂ -	"	"	"	"	124
75	-CO-	"	"	"	"	114
76	-COCH ₃	"		"	"	137
77	H	"	-NH-CH ₂ -	"	"	91

上記一般式(1)で示されるインドール系化合物は例えば次の方法(i)~(vi)により容易に製造することができる。

-13-



〔式中、R¹、R²、R⁴およびR⁵は一般式(1)におけると同じ意味を有し、R³は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはフェニル基を表わす。R¹がアセチル基である場合、Zはアセトキシ基を表わし、R¹がアセチル基以外の基である場合、Zはハロゲン原子を表わす。〕

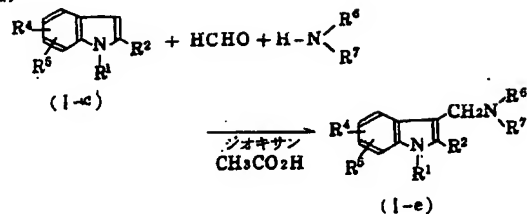


〔式中、R¹、R²、R⁴およびR⁵は一般式(1)におけると同じ意味を有し、R³は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはフェニル基を表わす。R¹がアセチル基である場合、Zはアセトキシ基を表わし、R¹がアセチル基以外の基である場合、Zはハロゲン原子を表わす。〕

-14-

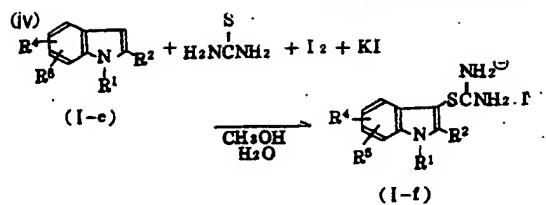
ると同じ意味を有し、NCSはN-クロロコハク酸イミドを意味する。]

(iii)



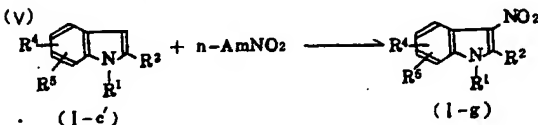
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^6 は一般式(1)におけると同じ意味を有し、 R^6 および R^7 は各々水素原子もしくは低級アルキル基を表わすか、または R^6 および R^7 はそれらが結合している炭素原子と一緒になってビペリジノ基もしくはモルホリノ基を形成していてもよい。]

-15-



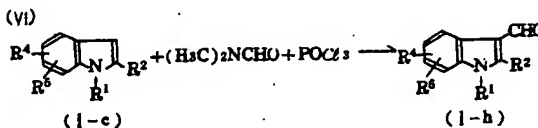
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1)におけると同じ意味を有する。]

(v)

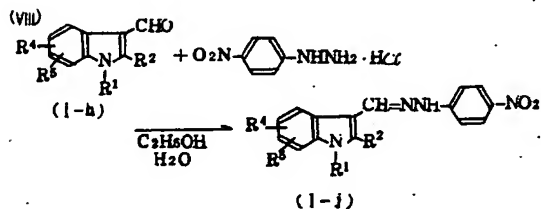
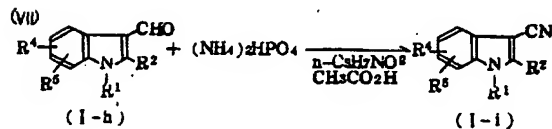


[式中、 R^1 は一般式(1)におけると同じ意味を有し、 R^2 、 R^4 および R^6 はアミノ基およびアミノ基を有する基である場合を除いて一般式(1)におけると同じ意味を有する。n-AmNO₂は亜硝酸n-アミルを意味する。]

(vi)

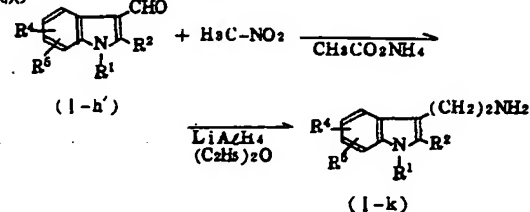


-16-

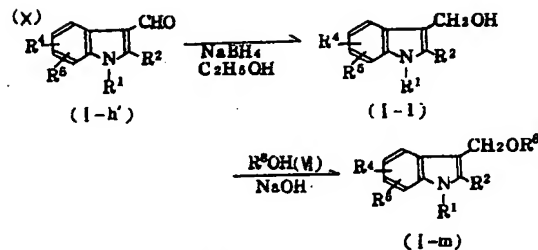


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^6 は一般式(1)におけると同じ意味を有する。]

(x)

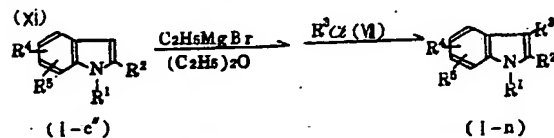


-17-



[式中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基を表わし、 R^2 はニトロ基、シアノ基またはカルボキシル基で置換されたフェニル基である場合を除いて一般式(1)におけると同じ意味を有し、 R^4 および R^5 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはアミノ基を表わし、 R^6 は低級アルキル基を表わす。]

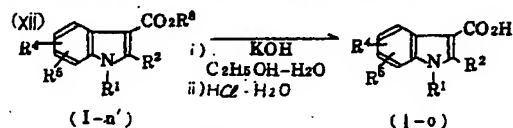
(xi)



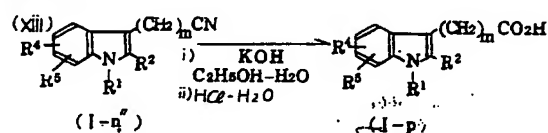
[式中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハ

-18-

ロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基を
表わし、 R^2 はヒドロキシ基、カルボキシ基または
アミノ基で置換されたフェニル基である場合を除いて一般式(1)におけると同じ意味を有し、 R^3
は低級アルキルカルボニル基、低級アルコキシカル
ボニル基、低級アルコキシカルボニル基および
シアノ基で置換された低級アルキル基を表わし、
 R^4 および R^5 は各々アミノ基である場合を除いて一
般式(1)におけると同じ意味を有する。]



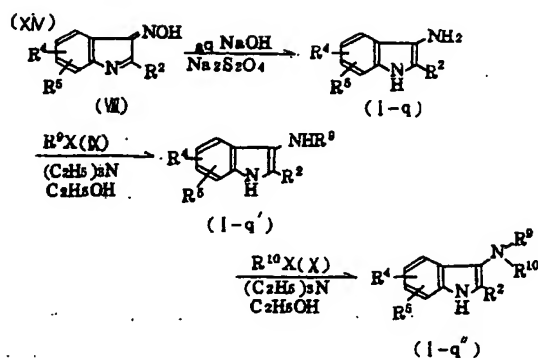
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1-e')に
おけると同じ意味を有し、 R^3 は低級アルキル基を
表わす。]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1-c'')に

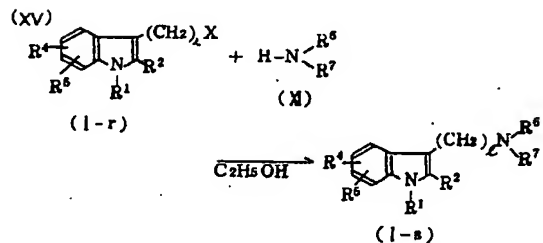
-19-

おけると同じ意味を有し、 m は1または2の整数
を表わす。]

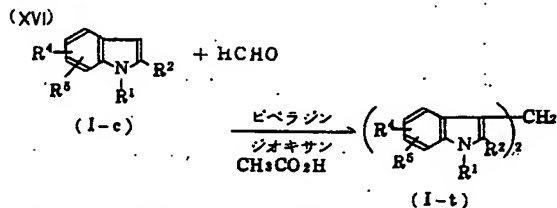


[式中、 R^2 、 R^4 および R^5 はアミノ基およびアミノ
基を有する基である場合を除いて一般式(1)にお
けると同じ意味を有し、 R^9 および R^{10} は同一また
は異なり各々低級アルキル基またはベンジル基を
表わし、 X はハロゲン原子を表わす。]

-20-



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は一般式(1-
e)におけると同じ意味を有し、 X はハロゲン原
子を表わす。]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1)におけ
ると同じ意味を有する。]

上記方法(i)は、一般式(II)で示されるヒドラ
ジンと一般式(III)で示されるケトン例えば(a)酸
性またはアルカリ性条件下で含水エタノール中で

-21-

反応させるか、(b)脱水条件下でベンゼン中で加熱
還流させるか、(c)ジグリム中で加熱還流させる
等の方法により一般式(N)で示されるヒドラゾン
を得、次いで該ヒドラゾンをポリリン酸の存在下
に加熱することにより一般式(1-a)で示される
インドール系化合物を得たのち、該インドール系
化合物にジメチルホルムアミド中塩基の存在下に
一般式(V)で示されるアルキル化剤またはアシル
化剤を作用させることにより行なわれる。方法(ii)
は一般式(1-c)で示されるインドール系化合物
を塩化メチレン中でN-クロロコハク酸イミドと
反応させることにより行なわれる。方法(iii)は一
般式(1-c)で示されるインドール系化合物をジ
オキサンと酢酸の混合液中、室温でマンニツヒ反
応に供することにより行なわれる。方法(iv)は一
般式(1-c)で示されるインドール系化合物をメ
タノール水溶液中、室温でチオ尿素、ヨウ素およ
びヨウ化カリウムとともに攪拌することにより行
なわれる。方法(v)は一般式(1-c')で示される
インドール系化合物をベンゼン、トルエン、エタ

-22-

ルエーテル、テトラヒドロフランなどの溶液中、好ましくはベンゼン中で亜硝酸ローアミルで処理することにより行なわれる。方法(VI)は一般式(1-c)で示されるインドール系化合物をビルスマイヤー反応に供することにより行なわれる。方法(VII)は一般式(1-b)で示されるインドール系化合物を1-ニトロプロパンと酢酸の混合液中、リン酸水素ニアンモニウムとともに加熱還流することにより行なわれる。方法(VIII)は一般式(1-b)で示されるインドール系化合物と4-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩とをエタノール水溶液中、室温で攪拌することにより行なわれる。方法(IX)は、一般式(1-b')で示されるインドール系化合物とニトロメタンとを酢酸アンモニウム存在下で反応させて3-(2-ニトロビニル)インドール類を得、次いで該インドール類をエチルエーテル中、水素化リチウムアルミニウムで還元することにより行なわれる。方法(X)は、一般式(1-b')で示されるインドール系化合物をエタノール中、水素化ホウ素ナトリウムで還元して一般式

-23-

化合物をトリエチルアミンを含むエタノール中、一般式(K)で示されるヘライドと縮合させることにより一般式(1-d)で示されるインドール系化合物を得、次いで必要に応じて一般式(X)で示されるヘライドと縮合させることにより行なわれる。方法(XV)は一般式(1-e)で示されるインドール系化合物と一般式(M)で示されるアミン類をエタノール中で攪拌することにより行なわれる。方法(XVI)は、一般式(1-c)で示されるインドール系化合物をピペラジンの存在下、ジオキサンと酢酸の混合液中、室温でマンニツヒ反応に供することにより行なわれる。

本発明の農薬用殺菌剤は一般式(1)で示されるインドール系化合物(1種類または2種類以上)のみから成る場合もあるし、また該インドール系化合物の1種類または2種類以上を農薬製剤上の慣用技術に従つて補助剤を添加するかもしれないし、添加せずして不活性担体とともに粒剤、粉剤、錠剤、水和剤、乳剤、油剤、噴霧剤、煙霧剤などの形態に製剤化されたものである場合もある。不活性担

-25-

(1-1)で示されるインドール系化合物を得、次いで該インドール系化合物を一般式(V)で示されるアルコール中、水酸化ナトリウムで処理することにより行なわれる。方法(XI)は一般式(1-d)で示されるインドール系化合物にエチルエーテル中、グリニヤール試薬を作用させてインドール系化合物のグリニヤール化合物を得、次いで該グリニヤール化合物を一般式(VI)で示されるクロライドと縮合させることにより行なわれる。方法(XII)は一般式(1-d')で示されるインドール系化合物をエタノール水溶液中、水酸化カリウムとともに加熱還流することにより行なわれる。方法(XIII)は一般式(1-d')で示されるインドール系化合物を上記方法(XII)と同様にして水酸化カリウムで加水分解することにより行なわれる。方法(XIV)は、一般式(VII)で示される3-H-インドール-3-オキシム類を水酸化ナトリウムのエタノール水溶液中、加熱還流下でナトリウムハイドロサルファイトで処理することにより一般式(1-q)で示されるインドール系化合物を得たのち、該インドール系化

-24-

体は液体、固体のいずれであつてもよく、液体担体としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ソルベントナフサ、クロシン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ピリジン、アセトニトリル、セロソルブ、フレオン、ハロゲン化炭化水素、低級脂肪酸エステル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどの一般有機溶媒を、固体担体としてはタルク、クレイ、カオリン、ベントナイト、酸性白土、珪藻土、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、ニトロセルロース、などを挙げることができる。補助剤としては乳化剤、分散剤、分散安定剤を挙げることができる。補助剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、アルキルアリールポリオキシエチレングリコールエーテル、アルキルアリールスルホネート、高級アルコール硫酸エステル、アルキルジメチルベンジルアジモニウムヘライドなどの非イオン、アニオン、カチオン系界面活性剤、リグ

-26-

ニンスルホン酸塩、ステアリン酸塩、ポリビニルアルコール、CMC、澱粉、アラビアゴムなどを示すことができるが、これらに限定されるものではない。

上記一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物の製剤中における配合割合は必要に応じて適宜加減されるが、通常粉剤、粒剤、錠剤または油剤とする場合、活性成分として0.1～10%程度、また乳剤または水和剤とする場合は10～90%程度が適当である。処理濃度は有用作物の種類、生育状態、気象条件、病害の発生程度またはその傾向その他の条件によつて変動するが液剤の場合活性成分として通常500～2000ppmの濃度で処理される。

また、本発明の農園芸用殺菌剤は活性成分の効用に著しい悪影響を与えない範囲内で、肥料、土壤改良剤、殺虫剤、殺菌剤、除草剤の1種類または2種類以上配合することまたはこれらと併用することができる。

本発明の農園芸用殺菌剤は各種植物病害に対し

-27-

て顕著な防除効果を発揮する。本発明の農園芸用殺菌剤は水稻、畑作物、果樹、園芸作物、林業苗木および木材を病害菌の攻撃から保護するために適用される。例えば、栽苗稲作の最重要病害とされているイモチ病菌による稲イモチ病および従来防除困難とされている稲ゴマヘガレ病菌による穂枯症状から稲体を持続的に保護することができる。その他、稲のモンガレ病、キュウリのウドンコ病、タンソ病、ベト病、はくさいのナンプ病、いんげんのキンカク病、小麦のアカサビ病など各種植物病原菌を防除することができる。また本発明の農園芸用殺菌剤の施用に当り、有用作物に対する薬害作用が実用濃度範囲内では観察されないことは大きな利点である。

以下に、本発明の農園芸用殺菌剤の有効成分化合物の合成例、実施例および試験例を示す。なお実施例中、「部」は重量部を意味する。化合物番号は前記した一般式(1)で示されるインドール系化合物の代表例(1)～(7)に相当する。

-28-

合成例 1

2-(2-ビリジル)インドール〔化合物(33)〕の合成

2-アセチルビリジン5gのエタノール3mlの溶液にフェニルヒドラジン4.47gを加え、約90℃で1時間加熱した。放冷後、反応混合物をエタノールで再結晶することにより2-アセチルビリジン フェニルヒドラゾンを7.3g得た。次いで、2-アセチルビリジン フェニルヒドラゾン1.5gをポリリン酸4.5gに加えて180～190℃の温度に加熱し、そのまま約5分間攪拌した。放冷後、反応混合物を希水酸化ナトリウム水溶液に投じ、酢酸エテルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、溶液を留去し、得られた残渣をベンゼンで再結晶することにより2-(2-ビリジル)インドール〔融点154℃〕を1.1g得た。

合成例1と同様な方法により化合物(1)～(32)、(37)、(40)、(43)、(46)および(72)を得た。

-29-

合成例 2

3-クロル-2-フェニルインドール〔化合物(30)〕の合成

2-フェニルインドール1.5gの塩化メチレン100mlの溶液にN-クロルコハク酸イミド1.1gと少量の過酸化ベンゾイルを加え、5時間加熱還流した。放冷後、反応混合物にエタノール100mlを加え、有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、溶液を留去し、得られた残渣をベンゼンで再結晶することにより3-クロル-2-フェニルインドール〔融点87℃〕を0.7g得た。

合成例 3

3-ホルミル-2-フェニルインドール〔化合物(42)〕の合成

2-フェニルインドール4.5gのジメチルホルムアミド5mlの溶液に氷冷下、オキシ塩化リン3.6gを滴下したのち、約50℃で2時間攪拌し、次いで室温で1時間攪拌した。反応混合物を氷水に投じ、希水酸化ナトリウム水溶液で中和したの

-30-

ち、析出した結晶を濾別し、この結晶をベンゼンで再結晶することにより3-ホルミル-2-フェニルインドール〔融点253℃〕を3.6g得た。

合成例4

3-ニトロ-2-フェニルインドール〔化合物(40)〕の合成

ベンゼン370mlに亜硝酸アミル9gを加え、次いで2-フェニルインドール3gを加えて6時間加熱還流した。放冷後、反応混合液をその半分の容量に減圧濃縮し、析出した結晶を濾別することにより3-ニトロ-2-フェニルインドール〔融点241℃〕を2.1g得た。

合成例5

3-シアノ-2-フェニルインドール〔化合物(41)〕の合成

合成例3と同様な方法で得た3-ホルミル-2-フェニルインドール2.2g、リン酸水素ニアンモニウム7g、1-ニトロプロパン30mlおよび酢酸10mlの混合物を15時間加熱還流した。反応終了後、反応混合液から減圧下に溶媒を留去し、

-31-

その残渣に水を加え、析出する結晶を濾過した。この結晶をアセトンとベンゼンの混合溶液で再結晶することにより3-シアノ-2-フェニルインドール〔融点243℃(分解)〕を1.1g得た。

合成例6

3-エトキシカルボニル-2-フェニルインドール〔化合物(44)〕の合成

窒素雰囲気下、ヨウ化エチル6gとマグネシウム0.9gとを乾燥エーテル20ml中で反応させてグリニャール試薬を合成し、これに2-フェニルインドール5gの乾燥エーテル50ml溶液を滴下し、そのまま室温で2時間攪拌した。次いで、反応混合物を水冷しつつ、これにクロルギ酸エチル3.1gの乾燥エーテル10mlの溶液を滴下したのち、室温で2時間攪拌し、次いで加熱還流下に30分間攪拌した。放冷後、反応混合物を希酢酸水溶液に投じ、エーテルで抽出した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、減圧下にエーテルを留去し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより分離精製して3-エト

-32-

キシカルボニル-2-フェニルインドール〔融点158℃〕を3.1g得た。

合成例6と同様な方法により化合物(43)、(54)、(56)および(54)を得た。

合成例7

3-カルボキシル-2-フェニルインドール〔化合物(45)〕の合成

合成例6と同様な方法で得た3-エトキシカルボニル-2-フェニルインドール2gを水酸化ナトリウム0.5gを含むエタノール20mlおよび水20mlの混合溶液に加え、2時間加熱還流した。放冷後、反応混合液に希塩酸水溶液を加えて系全体を酸性とし、析出する結晶を濾過した。この結晶をベンゼンで再結晶することにより3-カルボキシル-2-フェニルインドール〔融点168℃〕を1.1g得た。

合成例7と同様な方法により3-シアノメチル-2-フェニルインドール〔化合物(54)〕および3-(2-シアノエチル)-2-フェニルインドール〔化合物(54)〕からそれぞれ対応する3-カル

-33-

ボキシルメチル-2-フェニルインドール〔化合物(56)〕および3-(2-カルボキシルエチル)-2-フェニルインドール〔化合物(56)〕を得た。

合成例8

ヨウ化S-(2-フェニルインドール-3-イル)イソナオウロニウム〔化合物(46)〕の合成

2-フェニルインドール2.4g、チオ尿素0.95g、ヨウ素3.2gおよびヨウ化カリウム2.1gをメタノール50mlおよび水3.0mlの混合溶液に加え、室温で一晩攪拌した。次いで、反応混合液より溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をアセトンで洗滌することによりヨウ化S-(2-フェニルインドール-3-イル)イソナオウロニウム〔融点237℃(分解)〕を1.7g得た。

合成例9

3-アミノ-2-フェニルインドール〔化合物(46)〕の合成

2-フェニル-3H-インドール-3-オンオキシム4gのエタノール12mlおよび2N-水酸化ナトリウム水溶液25mlの混合溶液に加熱還流

-34-

下、ナトリウムヒドロサルファイト 8.1 g を少量ずつ加えたのち、2 時間加熱還流を続けた。放冷後、反応混合液に水を加え、析出する結晶を濾別し、この結晶を水洗したのち、トルエンで再結晶することにより 3-アミノ-2-フェニルインドール〔融点 180℃〕を 3.3 g 得た。

合成例 10

3-(4-ニトロフェニルヒドラゾノメチル)-2-フェニルインドール〔化合物(48)〕の合成

合成例 3 と同様な方法で得た 3-ホルミル-2-フェニルインドール 1 g のエタノール 15 ml および酢酸 15 ml の混合溶液に室温で 4-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩 0.86 g のエタノール 5 ml および水 3 ml の混合溶液を加え、そのまま 3 時間攪拌を続けた。析出した結晶を濾別し、水洗することにより 3-(4-ニトロフェニルヒドラゾノメチル)-2-フェニルインドール〔融点 279℃(分解)〕を 1.4 g 得た。

-35-

合成例 11

3-ジエチルアミノメチル-2-フェニルインドール塩酸塩〔化合物(51)〕の合成

ジエチルアミン 2.8 g と 37%ホルマリン 2.9 g の酢酸 10 ml およびジオキサソ 10 ml の混合溶液に氷冷下、2-フェニルインドール 3.6 g を少量ずつ約 5 時間で加えたのち、室温で一夜攪拌した。次いで反応混合液を 1 N-塩酸 120 ml に加え、エタルエーテルで洗滌した。水層に含まれる結晶を濾別することにより 3-ジエチルアミノメチル-2-フェニルインドール塩酸塩〔融点 170℃(分解)〕を 1.2 g 得た。

合成例 11 と同様な方法により化合物(50)、(52)および(54)を得た。

合成例 12

3-カルバモイルメチル-2-フェニルインドール〔化合物(55)〕の合成

2-フェニルインドール-3-酢酸 1.2 g および尿素 1.2 g のエタノール 50 ml 溶液を 3 時間加熱還流した。放冷後、反応混合液を水に投じ、

-36-

析出する結晶を濾別し、この結晶を酢酸エタノールで再結晶することにより 3-カルバモイルメチル-2-フェニルインドール〔融点 138℃〕を 0.6 g 得た。

合成例 13

3-(N,N-ジエチルカルバモイルメチル)-2-フェニルインドール〔化合物(58)〕の合成

2-フェニルインドール-3-酢酸 2 g、トリエチルアミン 0.8 g およびジエチルアミン 4.9 g の乾燥ベンゼン 30 ml 溶液にクロルギ酸エタノール 0.81 g の乾燥ベンゼン 10 ml 溶液を攪拌下に室温で滴下したのち、1 時間加熱還流した。放冷後、反応混合液にエタルエーテル 100 ml を加え、有機層を水洗したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで減圧下に溶媒を留去し、得られた残渣を酢酸エタノールで再結晶することにより 3-(N,N-ジエチルカルバモイルメチル)-2-フェニルインドール〔融点 114℃〕を 1.2 g 得た。

合成例 14

ビス(2-フェニルインドール-3-イル)メ

-37-

タン〔化合物(59)〕の合成

ビペラジン 2.7 g と 37%ホルマリン 2.5 g の酢酸 17 ml およびジオキサソ 17 ml の混合溶液に氷冷下、攪拌しながら 2-フェニルインドール 3 g を少量ずつ加えたのち、室温で一夜攪拌を続けた。次いで、反応混合液を水にあげ、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、析出する結晶を濾別してビス(2-フェニルインドール-3-イル)メタン〔融点 184℃〕を 1.8 g 得た。

合成例 15

3-ヒドロキシメチル-2-フェニルインドール〔化合物(61)〕および 3-エトキシメチル-2-フェニルインドール〔化合物(62)〕の合成

合成例 3 と同様な方法で得た 3-ホルミル-2-フェニルインドール 2.3 g の乾燥エタノール 75 ml 溶液に加熱還流下、水素化ホウ素ナトリウム 0.76 g を加えたのち約 5 分間加熱還流を続けた。放冷後、反応混合液より減圧下に溶媒を留去し、その残渣を 1%水酸化ナトリウム水溶液約 50 ml に加え、エタルエーテルで抽出した。エー

-38-

テル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、エーテルを留去し、得られた残渣をベンゼンとロヘキサンの混合溶液で再結晶することにより3-ヒドロキシメチル-2-フェニルインドール〔融点129℃〕を1.8g得た。

3-ヒドロキシメチル-2-フェニルインドール0.56gを水酸化ナトリウム0.1gを含む乾燥エタノール50mlに加え、24時間加熱還流した。放冷後、反応混合液より溶液を留去し、得られた残渣を昇華することにより3-エトキシメチル-2-フェニルインドール〔融点115℃〕を0.3g得た。

合成例16

3-(2-アミノエチル)-2-フェニルインドール〔化合物(66)〕の合成

合成例3と同様な方法で得た3-ホルミル-2-フェニルインドール2.2gおよび酢酸アンモニウム2.6gをニトロメタン50mlに加え、3時間加熱還流した。放冷後、析出する結晶を濾別し、水洗したのち、減圧下で乾燥することにより3-

-39-

メチル-2-フェニルインドール50mlの溶液を室温で15日間攪拌した。反応混合液より減圧下に溶液およびジエチルアミンを留去し、得られた残渣にエタノール50mlを加えてその残渣を溶解したのち、この溶液に乾燥塩化水素ガスを吹き込んだ。析出する3-(3-ジエチルアミノプロピル)-2-フェニルインドール塩酸塩を濾別し、このインドール塩酸塩に水を加え、得られた水溶液を炭素水素ナトリウム水溶液で中和して、析出する結晶を濾別した。この結晶をリグロインで再結晶することにより3-(3-ジエチルアミノプロピル)-2-フェニルインドール〔融点72℃〕を0.6g得た。

合成例17と同様な方法により(66)、(67)および(71)を得た。

合成例18

1-(4-クロルベンジル)-2-フェニルインドール〔化合物(74)〕の合成

窒素雰囲気下、水酸化カリウム1.4gのジメチルホルムアミド15mlの溶液に2-フェニルインドール3.2gを加え、100℃で1時間攪拌した。

-41-

(2-ニトロビニル)-2-フェニルインドールを2.1g得た。次いで、窒素雰囲気下、3-(2-ニトロビニル)-2-フェニルインドール2.1gを水素化リチウムアルミニウム2.6gのエーテル50mlの溶液に少量ずつ滴下した(発熱してエーテルは還流する)。1時間加熱還流を続けたのち、室温で1時間攪拌した。反応混合液に水10mlを加え、次いで10%水酸化ナトリウム水溶液10mlを少しずつ加えたのち、固形物を濾別し、エーテルで洗滌した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶液を留去し、得られた残渣をクロロホルムとロヘキサンの混合液で再結晶することにより3-(2-アミノエチル)-2-フェニルインドール〔融点67℃〕を1.3g得た。

合成例17

3-(3-ジエチルアミノプロピル)-2-フェニルインドール〔化合物(70)〕の合成

3-(3-ブロムプロピル)-2-フェニルインドール2gおよびジエチルアミン5mlの乾燥エ

-40-

放冷後、反応混合液に4-クロルベンジルブロマイド2.6gを徐々に加え、室温で1日間攪拌し、次いで80℃で2時間攪拌した。放冷後、反応混合液を水に投じ、析出する結晶を濾別し、この結晶をエタノールで再結晶することにより1-(4-クロルベンジル)-2-フェニルインドール〔融点124℃〕を3.7g得た。

合成例18と同様な方法により化合物(73)を得た。

合成例19

1-ベンゾイル-2-フェニルインドール〔化合物(75)〕の合成

ナトリウムヒドライド(50%含量)1.44gの乾燥ジメチルホルムアミド40mlの溶液に氷冷下、2-フェニルインドール5.8gの乾燥ジメチルホルムアミド20mlの溶液を滴下したのち、室温で30分間攪拌した。次いで、反応混合液にベンゾイルクロライド4.2gの乾燥ジメチルホルムアミド20mlの溶液を徐々に滴下し、室温で4時間攪拌した。反応混合液を氷水にかけ、析出する結晶を濾別し、この結晶にエーテルを加え、得

-42-

られたエーテル溶液を活性アルミナカラムに通した。留出したエーテル溶液より減圧下にエーテルを留去し、得られた残渣をエタノールで再結晶することにより1-ベンゾイル-2-フェニルインドール〔融点114℃〕を2.1g得た。

合成例20

1-アセチル-2,3-ジフェニルインドール

〔化合物(76)〕の合成

2,3-ジフェニルインドール2.7gを無水酢酸50mlおよびピリジン5mlの混合液に加え16時間加熱還流した。放冷後、反応混合液を水に投じ、析出した結晶を濾別し、この結晶をエタノールで再結晶することにより1-アセチル-2,3-ジフェニルインドール〔融点137℃〕を2.1g得た。

合成例21

3-ベンジルアミノ-2-フェニルインドール

〔化合物(77)〕の合成

合成例9と同様な方法で得た3-アミノ-2-フェニルインドール1gおよびトリエチルアミン1mlの乾燥エタノール30mlの溶液に室温でベン

-43-

ジブロマイド0.82gを加え、2時間加熱還流した。反応混合液を水にあげ、エーテルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち溶液を留去した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより3-ベンジルアミノ-2-フェニルインドール〔融点91℃〕を0.6g得た。

実施例1

水和剤

化合物(1)	50部
アルキル硫酸ソーダ	5部
珪酸土	45部

を均一に混合粉砕して有効成分50%の水和剤とし、使用に際しては水で所定の濃度に希釈して散布する。

実施例2

乳剤

化合物(1)	20部
キシレン	40部
ジクロヘキサン	35部

-44-

ポリオキシエチレンフェニルエーテル 5部
を混合溶解して有効成分20%の乳剤とし、使用に際しては水で所定の濃度に希釈して散布する。

実施例3

粉剤

化合物(1)	2部
タルク	98部

を均一に混合粉砕して有効成分2%の粉剤とし、使用に際してはそのまま散布する。

試験例1

キュウリのウドンコ病に対する防除試験

播種後約13日間生育させたキュウリの幼苗(品種:相模半白)に実施例1と同様に製造した水和剤の所定濃度を接種箱内で噴霧散布し、その薬液が乾燥したのち、ウドンコ病菌を接種した。接種に際しては、キュウリ・ウドンコ病罹病葉の裏面から毛筆でシヤーレ中に落した分生胞子を蒸留水にて、1視野(顕微鏡倍率:150倍)約5個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は隔離された温度調節ビニールハウス内に放

-45-

置し、接種後約10日目に病斑数を調査し、防除価を次式に従って算出した。その結果を第1表に示す。なお、各薬剤処理区には10本の幼苗を用いた。

$$\text{防除価} = \left(\frac{\text{無処理区病斑数} - \text{散布区病斑数}}{\text{無処理病斑数}} \right) \times 100$$

第1表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	系 害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	100	なし
" (2)	"	100	"
" (3)	"	100	"
" (4)	"	100	"
" (5)	"	100	"
" (6)	"	99	"
" (7)	"	99	"
" (8)	"	100	"
" (9)	"	91	"
" (10)	"	95	"
" (11)	"	87	"
" (12)	"	100	"
" (13)	"	100	"

-46-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
化合物(14)	1000	100	なし
" (15)	"	95	"
" (16)	"	100	"
" (17)	"	100	"
" (18)	"	100	"
" (19)	"	100	"
" (20)	"	99	"
" (21)	"	100	"
" (22)	"	100	"
" (23)	"	95	"
" (24)	"	92	"
" (25)	"	85	"
" (27)	"	95	"
" (30)	"	100	"
" (31)	"	95	"
" (32)	"	93	"
" (36)	"	93	"
" (37)	"	95	"
" (38)	"	98	"
" (39)	"	100	"
" (43)	"	85	"
" (44)	"	85	"
" (45)	"	90	"

-47-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
化合物(47)	1000	100	なし
" (48)	"	100	"
" (49)	"	93	"
" (50)	"	99	"
" (51)	"	93	"
" (52)	"	100	"
" (53)	"	95	"
" (54)	"	100	"
" (55)	"	81	"
" (56)	"	85	"
" (57)	"	90	"
" (58)	"	80	"
" (59)	"	85	"
" (60)	"	95	"
" (61)	"	95	"
" (62)	"	100	"
" (63)	"	95	"
" (64)	"	90	"
" (65)	"	100	"
" (66)	"	95	"
" (67)	"	95	"
" (68)	"	93	"
" (70)	"	92	"

-48-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
化合物(71)	1000	93	なし
" (72)	"	96	"
" (75)	"	83	"
" (76)	"	90	"
" (77)	"	95	"
比較対照化合物			
(1)インドール(注1)	1000	47	なし
(2)3-メナリンドール(注2)	"	0	"
(3)3-フェニルインドール(注2)	"	54	"
(4)3-カルボキシルインドール(注3)	"	10	"
(5)3-カルボキシルメナリンドール(注4)	"	7	"
(6)3-(3-カルボキシルプロピル)インドール(注3)	"	0	"
(7)3-シアノメナリンドール(注5)	"	43	"
キノキサリン	60	88	"

-49-

(注1): J. Antibiotics, 第27巻第12号第987
~988頁(1974年)参照

(注2): J. Agric. Food Chem., 第23巻第4号第
785~791頁(1975年)参照

(注3): Meded. Fac. Landbouwwetensch.,
Rijksuniv. Gent., 第38巻第1595 ~
1606頁(1973年)参照

(注4): Can. J. Microbiol., 第15巻第7号第713
~721頁(1969年)参照

(注5): Phytopathol. Z., 第54巻第162~184
頁(1965年)参照

試験例2

キュウリのタンソ病に対する防除試験

播種後約13日間生育させたキュウリの幼苗
(品種: 相模半白)に実施例1と同様にして製造
した水和剤の所定濃度液を接種箱内で噴霧散布し、
その薬液が乾燥したのちタンソ病菌を接種した。
接種に際しては、タンソ病菌を予めスイートコー
ン増地で培養し、得られた胞子を蒸留水にて1視
野(顕微鏡倍率: 150倍)約350個に調整し

-50-

た胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は温度27℃、湿度70%以上の恒温恒湿箱中に暗黒下一夜静置後、光照射下に3日間放置した。そのうち、ヤヌウリの幼苗の発病程度を調査し、防除価を試験例1におけると同様に算出した。その結果を第2表に示す。なお各薬剤処理区には10本の幼苗を用いた。

第 2 表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	97	なし
" (3)	"	81	"
" (4)	"	90	"
" (7)	"	90	"
" (16)	"	89	"
" (18)	"	95	"
" (19)	"	100	"
" (25)	"	92	"
" (28)	"	85	"
" (29)	"	85	"
" (33)	"	87	"
" (34)	"	86	"

-51-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
化合物(35)	1000	93	なし
" (36)	"	88	"
" (37)	"	87	"
" (38)	"	95	"
" (39)	"	94	"
" (47)	"	94	"
" (49)	"	95	"
" (50)	"	95	"
" (51)	"	92	"
" (52)	"	99	"
" (53)	"	83	"
" (54)	"	94	"
" (60)	"	90	"
" (62)	"	93	"
" (65)	"	92	"
" (72)	"	83	"

比較対照化合物

対照化合物(1)	1000	56	なし
" (2)	"	33	"
" (8)	"	51	"
" (4)	"	37	"
" (5)	"	11	"
" (6)	"	0	"
" (7)	"	14	"
TPN	1250	86	"

-52-

試験例3

稲イモチ病に対する防除試験

播種後(1ポットあたり7粒)約14日間生育させた稲の幼苗(品種:金南風)に実施例1と同様に製造した水和剤の所定濃度液を散布し、その薬液が乾燥したのちイモチ病菌を稲の幼苗に接種箱内で噴霧接種した。接種に際しては、イモチ病菌を予めもみながら培地で約13日間培養し、得られた胞子を蒸留水で1視野(顕微鏡倍率:150倍)約30個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は温度27℃、湿度90%以上の恒温恒湿箱中に暗黒下2日間静置後ガラス温室中に3日間放置した。そのうち稲の幼苗の発病程度を調査し、防除価を次式に従って算出した。その結果を第3表に示す。

$$\text{防除価} = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{処理区病斑数}}{\text{無処理区病斑数}} \right) \right\} \times 100$$

第 3 表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	85	なし
" (20)	"	85	"
" (41)	"	100	"
" (42)	"	93	"
" (44)	"	95	"
" (46)	"	100	"
" (47)	"	100	"
" (49)	"	100	"
" (50)	"	85	"
" (53)	"	100	"
" (75)	"	100	"
" (76)	"	100	"
比較対照化合物			
対照化合物(1)	1000	0	なし
" (2)	"	60	"
" (8)	"	0	"
" (5)	"	65	"
" (6)	"	60	"
ブラスタサイジンS	20	97	"

-54-

-53-

試験例 4

稲ゴマハガレ病に対する防除試験

播種後(1ポットあたり7粒)約14日間生育させた稲の幼苗(品種:金剛風)に実施例1と同様に製造した水和剤の所定濃度を接種箱内で噴霧散布し、その薬液が乾燥したのちゴマハガレ病菌を稲の幼苗に接種した。接種に際しては、ゴマハガレ病菌を予めポテト・デキストロース寒天培地で10日間培養し、得られた胞子を蒸留水で1視野(顕微鏡倍率:150倍)約10個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は温度27℃、湿度90%以上の恒温恒湿箱中に放置し、接種後2日目に発病程度を調査し、防除価を次式に従って算出した。その結果を第4表に示す。

$$\text{防除価} = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{処理区病斑数}}{\text{無処理区病斑数}} \right) \right\} \times 100$$

-55-

試験例 5

ハクサイのナンブ病に対する防除試験

ダイコンを直径1.5cm、高さ1cmの円筒形のディスクにうち抜き、予め準備した供試薬液中に約1時間浸漬したのち、ハクサイ・ナンブ病菌(Erwinia Carotovora)を接種した。上記のように処理したダイコンを湿気を保つた状態で約27℃に調整された恒温室に放置した。接種後24時間目に取出し、流水で腐敗部を除去したのち、残った固形部分を下記の判定基準に従って調査し、その防除価を算出した。その結果を第5表に示す。

判定基準

0 ... 残余部 1	(ダイコン・ディスク数)
1 ... 1 ~ 3/4	(n1)
2 ... 3/4 ~ 1/2	(n2)
3 ... 1/2 ~ 1/4	(n3)
4 ... 1/4 ~ 0	(n4)
5 ... 0	(n5)

-57-

第 4 表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	87	なし
" (18)	"	91	"
" (19)	"	95	"
" (39)	"	90	"
" (40)	"	89	"
" (46)	"	100	"
" (47)	"	95	"
" (49)	"	95	"
" (50)	"	95	"
" (54)	"	90	"
" (55)	"	95	"
" (56)	"	90	"
" (68)	"	95	"
" (74)	"	81	"
" (74)	"	85	"
比較対照化合物			
対照化合物(1)	1000	39	なし
" (2)	"	45	"
" (8)	"	40	"
" (4)	"	4	"
" (5)	"	56	"
" (6)	"	36	"
ジネブ	1200	85	"

-56-

$$\text{防除価} = \left\{ 1 - \frac{\text{処理区} (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)}{\text{無処理区} (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)} \right\} \times 100$$

第 5 表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(50)	1000	90	なし
" (55)	"	100	"
" (68)	"	90	"
" (75)	"	85	"
比較対照化合物			
ストレプトマイシン	200	73	"

特許出願人 株式会社 クラレ
同 理 化 学 研 究 所
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

-58-

手続補正書(自発)

昭和54年11月16日

特許庁長官 川原 龍 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第59473号

2. 発明の名称

インドール系農薬用殺菌剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
倉敷市酒造1621番地
(108) 株式会社 ク ラ レ
代表取締役 岡 林 次 男 (ほか1名)

4. 代理人

倉敷市酒造青江山2045の1
株式会社 ク ラ レ 内
電話 倉敷 0864(23)2271(代表)
(6747) * 堀上 本 多 堅
(東京連絡先)
株式会社クラレ特許部
電話 東京 03(277)3182

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第5頁第19行~第6頁第1行における

「 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がアミノ基またはアミノ基を有する場合」を

「 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 がアミノ基を表わすかまたはアミノ基を有する基を表わす場合」に訂正する。

(2) 明細書第27頁第5行における「ヒドラゾン系化合物」を「インドール系化合物」に訂正する。

以 上

